



## AUSLEGESCHRIFT 1 152 863

R 20796 VIb/48a

ANMELDETAG: 16. MÄRZ 1957

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 14. AUGUST 1963

## 1

Saure galvanische Kupferbäder sind bekannt, denen Kondensationsprodukte von Thioharnstoffen mit Acrolein oder mit einem Gemisch aus Acrolein und anderen Aldehyden zugesetzt wurden. Vornehmlich handelt es sich um cyanidische Kupferbäder. Auch hat man außer diesen Kondensationsprodukten noch einen geeigneten — an sich bekannten — Grundglänzer verwendet. Als solche Grundglänzer sind in anderem Zusammenhang Dithiocarbaminsäurederivate bekannt.

Bei der Arbeit nach dem bekannten Verfahren werden mit zunehmendem Gehalt des Thioharnstoff-Acrolein-Kondensationsproduktes in der Kupfersulfatlösung die Niederschläge zunehmend uneinheitlicher, so daß bei einem Gehalt von 2 g je Liter des Kondensationsproduktes keine vollständige Abscheidung des Kupfers auf dem Blech mehr stattfindet. Bei einem Gehalt von 7 g je Liter des Kondensationsproduktes ist kaum noch eine elektrolytische Abscheidung des Kupfers auf dem Blech möglich.

Es wurde gefunden, daß wesentlich bessere einbennende Kupferüberzüge in sauren galvanischen Bädern hergestellt werden können, wenn sie Vor-kondensate von Thioharnstoffformaldehyd als Einbennner — also einzigen Einbennner — enthalten. Diese sauren Bäder werden weiter verbessert, wenn sie Grundglänzer vom Typ der Dithiocarbaminsäurederivate enthalten. Es ergibt sich in einem weiten Mengenbereich von Kondensationsprodukten eine überraschend gleichmäßige glänzende Abscheidung

Saure Bäder zur Herstellung  
von einbennenden Kupferüberzügen

Anmelder:

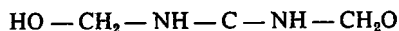
Riedel &amp; Co., Bielefeld, Wiesenstr. 23

Dipl.-Chem. Gregor Michael, Bielefeld,  
ist als Erfinder genannt worden

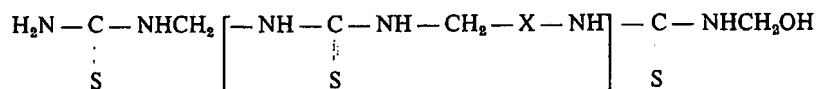
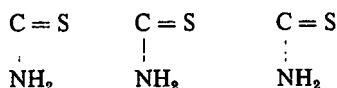
## 2

des Kupfers sowie ein beachtlicher Einbennungsgrad. Bei Stromdichten von 3 bis 5 A/dm<sup>2</sup> werden besonders günstige Werte für die Einbennung gefunden. Bei dem bekannten Verfahren ist bei der Verwendung von Thioharnstoff-Acrolein-Formaldehyd-Einbennungssubstanz nicht selten eine Erhöhung der Rauigkeit zu beobachten.

Bei der Herstellung von Kondensationsprodukten soll die Temperatur nicht zu hoch gewählt werden, da sonst Gefahr besteht, daß unlösliche Harze entstehen. Die optimalen Herstellungsbedingungen liegen bei etwa 110 bis 130° C. Dabei können je nach der Temperatur, Reaktionszeit und verwendeten Katalysatoren folgende Anlagerungsprodukte entstehen:



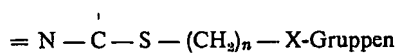
S



Die ausgezeichneten einbennenden Eigenschaften der Thioharnstoffderivate entfalten sich nur im Zusammenhang mit gewissen Grundglänzern, die allein, also für sich, keine Einbennung zeigen.

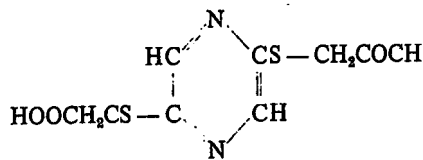
Als Grundglänzer eignen sich alle Verbindungen,

die eine oder mehrere



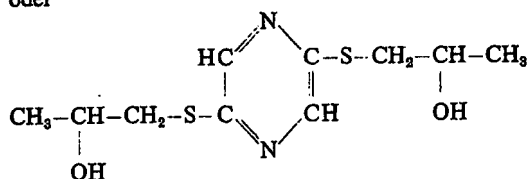
enthalten, beispielsweise Dithiocarbaminsäurederivate,

sowie alle heterocyclischen Stickstoffverbindungen, wie Pyridin, Pyrimidin, Triazin, Tetrazin, Pyrazol, Imidazol, Triazol, Pyrrol, Chinolin, Cinnalin u. ä. Verbindungen, wo ein bzw. mehrere Wasserstoffatome am Kohlenstoff durch das Radikal  $-S-(CH_2)_n X$  ersetzt sind. X bedeutet eine  $-OH_2$ -,  $-COOH$ - oder eine andere wasserlösliche Gruppe mit unterschiedlichem Anioncharakter. Diese Gruppe braucht nicht unbedingt eine Endstellung in aliphatischer Seitenkette einzunehmen. n kann zwischen 1 und 10 Kohlenstoffatomen schwanken, z. B.



### Pyrazin-3,6-dithioglykolsäure

oder



**3,5-Di-merkapto- $\beta$ -oxypropanpyrazin.**

### Beispiel 1

Verkupfert man ein Eisenblech, das vorher mit O-Schliff behandelt worden ist, in einem Bade folgender Zusammensetzung:

210 g/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  
60 g/l konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
5 g/l Alkylpolyglykolnetzer,  
0,3 g/l Äthylthiocarbaminsäurepropylester,  
0,15 g/l HCL,

mit 4 A/dm<sup>2</sup>, 20° C, 30 Minuten lang, so ist das Blech glänzend, jedoch sind die Schleifriefen nicht eingeebnet.

Wiederholt man den Versuch mit obenerwähnter  
5 Badlösung unter Zugabe von 0,02 g/l Thioharnstoff-  
Formaldehyd-Kondensat, so erhält man unter gleichen  
Bedingungen einen hochglänzenden, etwa 26µ starken  
Kupferniederschlag, bei welchem die Schleifriefen  
fast vollkommen eingeebnet sind.

### Beispiel 2

Ein Messingblech, das vorher mit O-Scheibe geschliffen worden ist, wurde bei 4 A/dm<sup>2</sup>, 20° C, 15 30 Minuten lang in einem Bade mit

210 g/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  
60 g/l konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
5 g/l Alkylpolyglykolnetzer,  
0,4 g/l Pyrazin-3,5-dithioglykolsäure

behandelt. Der Kupferniederschlag war glänzend, aber ohne Einebnung.

Durch Zugabe von 0,02 g/l Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukt zu obenerwähnter 25 Lösung wird die Einebnung beim bleibenden Glanz so gut, daß die O-Schleifriefen bei 26  $\mu$  starker Kupferschicht nicht mehr zu erkennen sind.

**PATENTANSPRÜCHE:**

- 30 1. Saure Bäder zur Herstellung von einebnenden Kupferüberzügen, dadurch gekennzeichnet, daß sie Vorkondensate von Thioharnstoff-Formaldehyd als Einebner enthalten.
- 35 2. Saure Bäder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Grundglänzer vom Typ der Dithiocarbaminsäurederivate enthalten.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Patentschrift Nr. 924 489.